

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroto HIGUCHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: TONER AND DEVELOPER FOR DEVELOPING LATENT ELECTROSTATIC IMAGES, AND
IMAGE FORMING APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-012525	January 21, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 2 5 2 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 2 5 2 5]

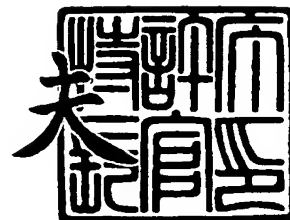
出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0300018

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明の名称】 静電荷現像用トナー、現像剤及び画像形成装置

【請求項の数】 15

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 樋口 博人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 富田 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 江本 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 霜田 直人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 近藤 麻衣子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 本多 隆浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 栗村 順一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県新城市川治字藤波 1 3

【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷現像用トナー、現像剤及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤、ポリオレフィン樹脂 (A) の少なくとも一部がビニル系樹脂 (B) で変性されたグラフト重合体 (C) を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂を反応させた後もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥して得られたものであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項 2】 前記ポリオレフィン樹脂 (A) の軟化点が $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 3】 前記ビニル系樹脂 (B) の SP 値が $10.0 \sim 12.6$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 4】 前記グラフト重合体 (C) の添加量が離型剤 100 重量部に対して、 $10 \sim 500$ 重量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 5】 前記ビニル系樹脂 (B) はスチレン、スチレンと (メタ) アクリル酸アルキルエステルおよび (メタ) アクリロニトリルを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 6】 前記離型剤が、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、エステルワックスのいずれか、もしくはいずれかを組み合わせて用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 7】 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項 8】 前記トナーは紡錘形状であって、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2 / r_1) が $0.5 \sim 0.8$ で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3 / r_2) が $0.7 \sim 1.0$ で表わされることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記

載の静電荷現像用トナー。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の静電荷現像用トナーとキャリアを含有することを特徴とする二成分静電荷現像用現像剤。

【請求項 10】 転写材上のトナー像を、2 本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2 本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）が $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下で定着が行なわれる定着装置を有し、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】 前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする請求項 10 に記載の画像形成装置。

【請求項 12】 画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の画像形成装置。

【請求項 13】 感光体上の潜像を現像するとき、交互電界を印加するための電界印刷手段が付された現像手段を有することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 14】 潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有することを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 15】 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、該現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは、直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー剤及び画像形成装置（現像装置）及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】**【従来の技術】**

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において該媒体に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤やキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダー（結着樹脂）を着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】

これらの乾式トナーは、紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着が行なわれている。その際、熱ロール温度が高すぎると、トナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎると、トナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化が検討される中で、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性が良好）、かつ定着温度が低い（低温定着性が良好）トナーが求められている。また、トナーには、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性も

特願2003-012525

必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。しかし、このようなトナーではホットオフセットの発生がおりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行なわれている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり、装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0004】

そこで、熱ロールにオイル塗布することなくトナーの融着を防ぐために、トナーにワックスを添加する方法が一般的に用いられているが、その離型効果にはワックスのバインダー中での分散状態が大きく影響している。ワックスはバインダー中に相溶してしまうと離型性を発現できず、非相溶なドメイン粒子として存在することにより初めて離型性を向上させることができる。ドメイン粒子の分散径が大きすぎると、トナー粒子表面近傍に存在するワックスの割合が相対的に増加するため、凝集性を示して流動性が悪化したり、長期の使用においてワックスがキャリアや感光体に移行してフィルミングを生じたりして良好な画質を得るのを妨げるという問題が生じる。また、カラートナーにおいては色再現性や透明性を損なうという問題もある。逆に、分散径が小さすぎると、ワックスが過度に微分散されて十分な離型性が得られない。このようにワックスの分散径のコントロールは必要不可欠であるにもかかわらず、未だ適切な方法が見つからない。特に粉砕法により製造されるトナーの場合、分散径を決める大きな要因は溶融混練時の練りのせん断力であるが、近年トナー用バインダーに多く用いられているポリエステル樹脂は、その粘度の低さから十分な練りのせん断力が加わらず、ワックスの分散を制御するのが非常に困難で、適度な分散径を得るのが難しかった。また、粉砕法におけるもう一つの問題として、ワックスが破断面になりやすい

ために、表面に露出するワックスが多くなってしまうことがある。

【0005】

高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくしたり、その粒度分布を狭くしたりすることにより改良が図られているが、通常の混練粉碎法による製造方法では、その粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。また、その形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化剤を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0006】

さらに、フルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

したがって、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけのない高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーもなくなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0007】

これまで、トナー性能の改良のために多くの検討がなされている。トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させるために、ポリオレフィンの如き低軟化点離型剤（ワックス）をトナーに含有させることが知られている。例えば、特許文献1～3には、特定のDSC吸熱ピークを有するワックスを含有するトナーが提案されている。しかし、これらのトナーは低温定着性と耐オフセット性を更に

改良させる必要があり、また、現像性も向上させる必要がある。

【0008】

また、特許文献4～7には、離型剤として、キャンデリラワックス、高級脂肪酸系ワックス、高級アルコール系ワックス、植物系天然ワックス（カルナバ、ライス）、モンタン系エステルワックス等を用いることが提案されている。しかしながら、トナーの低温定着性と耐ホットオフセット性を更に改良する必要がある、また、これらのトナーの現像性（帯電性）及び耐久性も向上させる必要がある。一般にこの様な低軟化点離型剤をトナーに含有させると、トナーの流動性が低下するため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

【0009】

定着領域（非オフセット領域）の拡大のため、2種以上の離型剤をトナーに含有させることが、特許文献8～13に提案されている。しかし、これらのトナーにおいては、離型剤のトナー粒子への均一分散に未だ問題がある。

【0010】

また、特許文献14では、ポリエステル樹脂と、それぞれ酸価を有し軟化点の異なる2種類のオフセット防止剤を含有したトナーが提案されている。しかし、このトナーでは現像性に未だ問題がある。また、特許文献15、16では、トナー内部におけるワックスの分散径を規定しているが、トナー内部での存在状態、存在位置が不定のため、定着での十分な離型性が得られない場合がある。

【0011】

更に、特許文献17では、トナーの表面に球形ワックスを固定化したトナーが提案されているが、トナーの表面に存在するワックスは、トナーの流動性を低下させるため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。また、特許文献18では、ワックスがトナー粒子に内包され、かつトナー粒子の表面近傍に局在化したトナーが提案されているが、耐オフセット性と、保存性、耐久性の面で、いずれも不十分な場合がある。

【0012】

また、特許文献19、20では、トナーバインダーとして、スチレン系樹脂を

特願 2003-012525

用いた粉碎トナーにおいて、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン離型剤や、これらポリオレフィン系樹脂にスチレン系樹脂をグラフトさせた樹脂が有効であることが開示されているが、ここに用いられているスチレン系樹脂は、低温定着性に劣るために、近年の省エネルギー化の要求を満たす低温定着化に対する課題があった。また、特許文献 21 では、この問題を解決するために低温定着性の優れるポリエステル樹脂との組み合わせが提案されているが、熔融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されている粉碎トナーであり、トナー形状および表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、トナー形状および表面構造を任意に制御することは容易でない。また、トナーの粒度分布をさらに狭くすることは分級の能力の限界やコストアップにつながることから更なる向上困難な状況にある。また、トナー粒度分布における平均粒径については収率、生産性、コストから考えた場合、小粒径特に $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることは粉碎トナーにとって非常に大きな課題となる。

【0013】

また、特許文献 22 では流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良を目的としたトナーであって、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステル (A) の伸長反応からなる実用球形度が $0.90 \sim 1.00$ の乾式トナーが提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーが提案されている。また、そのような乾式トナーを経済的に得る方法として、特許文献 23、24 ではイソシアネート基含有プレポリマーを伸長反応および/または架橋反応させたトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該ポリエステル (A) の水系媒体中でのアミン類 (B) による伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーおよびその製法を提案している。前記特許文献 22 記載の技術で、バインダーとしてウレタン反応を使用したものを採用する点では新規な特徴と効果をうみ出

すが、この技術粉碎工法のものであり小粒径、球形の形状制御は盛り込まれていない。また、前記特許文献 2 3、2 4 では水中造粒によるトナーであるが水中で粒子化する場合、油相中の顔料が水相界面で凝集し体積抵抗の低下や顔料の不均一化が起り基本的なトナー性能における問題を発生させる。またオイルレスを達成させさらに小粒径、形状制御を同時に達成させマシーン上で使用するためには狙いの形状や狙いの特性がなければ効果が発揮できない。それぞれの公報には記載されていないので課題に対し効果の発揮が難しい。特に水中造粒で粒子化したトナー粒子はトナー表面に顔料やワックスが粒子表面に集まりやすく粒径が 6 μ m 位以下になるとトナー粒子の比表面積が大きく高分子設計の他粒子表面設計が所望の帯電特性や定着特性を得る場合重要となる。

【 0 0 1 4 】**【特許文献 1】**

特開平 6 - 2 9 5 0 9 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 8 4 4 0 1 号公報

【特許文献 3】

特開平 9 - 2 5 8 4 7 1 号公報

【特許文献 4】

特開平 5 - 3 4 1 5 7 7 号公報

【特許文献 5】

特開平 6 - 1 2 3 9 9 9 号公報

【特許文献 6】

特開平 6 - 2 3 0 6 0 0 号公報

【特許文献 7】

特開平 6 - 3 2 4 5 1 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 4 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 1 - 2 5 8 9 3 5 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 4 - 2 9 9 3 5 7 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 4 - 3 3 7 7 3 7 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 6 - 2 0 8 2 4 4 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 7 - 2 8 1 4 7 8 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 8 - 1 6 6 6 8 6 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 8 - 3 2 8 2 9 3 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 1 0 - 1 6 1 3 3 5 号公報

【特許文献 1 7】

特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 8 2

【特許文献 1 8】

特開 2 0 0 1 - 2 6 5 4 1

【特許文献 1 9】

特公昭 5 2 - 3 3 0 4 号公報

【特許文献 2 0】

特公平 7 - 8 2 2 5 5 号公報

【特許文献 2 1】

特開 2 0 0 0 - 7 5 5 4 9 号公報

【特許文献 2 2】

特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 5 号公報

【特許文献 2 3】

特開平 1 1 - 1 4 9 1 8 0 号公報

【特許文献 2 4】

特願 2003-012525

特開 2000-292981 号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供することにある。また、機械的や熱的負荷がかかった場合においても、静電荷増担持体等へのフィルミングを抑制し、長期にわたって、かぶりの発生がない良質なトナーを提供することにある。さらに、定着領域の広い高画質なトナーを提供することにある。またさらに、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーを提供することにある。また、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーを提供することにある。また、長期にわたって画像劣化のない現像剤を提供することにある。また、前記トナーを用いる画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、定着領域の広いトナーを得るとともに、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0017】

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤、ポリオレフィン樹脂(A)の少なくとも一部がビニル系樹脂(B)で変性されたグラフト重合体(C)を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂を反応させた後もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥して得られたものであることを特徴とする静電荷現像用トナー」、(2)「前記ポリオレフィン樹脂(A)の軟化点が80~140℃であることを特徴とす

る前記第(1)項に記載の静電荷現像用トナー」、(3)「前記ビニル系樹脂(B)のSP値が10.0~12.6であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の静電荷現像用トナー」、(4)「前記グラフト重合体(C)の添加量が離型剤100重量部に対して、10~500重量部含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナー」、(5)「前記ビニル系樹脂(B)はスチレン、スチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび(メタ)アクリロニトリルを含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナー」、(6)「前記離型剤が、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、エステルワックスのいずれか、もしくはいずれかを組み合わせて用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナー」、(7)「前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナー」、(8)「前記トナーは紡錘形状であって、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比(r_2/r_1)が0.5~0.8で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比(r_3/r_2)が0.7~1.0で表わされることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナー」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(9)「前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載の静電荷現像用トナーとキャリアを含有することを特徴とする二成分静電荷現像用現像剤」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(10)「転写材上のトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる面圧(ローラ荷重/接触面積)が 1.5×10^5 Pa以下で定着が行なわれる定着装置を有し、前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置」、(11)「前記定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする前記第(10)項に記載の画像形成装置」、(12)

特願2003-012525

「画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする前記第(10)項又は第(11)項に記載の画像形成装置」、(13)「感光体上の潜像を現像するとき、交互電界を印加するための電界印刷手段が付された現像手段を有することを特徴とする前記第(10)項乃至第(12)項のいずれかに記載の画像形成装置」、(14)「潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置を有することを特徴とする前記第(10)項乃至第(13)項のいずれかに記載の画像形成装置」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(15)「感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、該現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ」により達成される。

【0018】

以下、本発明を詳述する。

(製造方法)

本発明のトナーは、少なくとも、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤、ポリオレフィン樹脂(A)の少なくとも一部がビニル系樹脂(B)で変性されたグラフト重合体(C)からなるトナー組成物を有機溶剤中に溶解または分散させ、該溶解物または分散物を水系媒体中で無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在下で分散せしめ、該溶解物または分散物を重付加反応させ得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られ、さらには水系媒体中にポリエステル樹脂からなるトナー組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法であって、該無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在下で、水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有プレポリマーをアミン類により伸長反応及び架橋反応させ、得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られる。具体的な製法としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応などが挙げられる。他にもイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(

PO) とポリカルボン酸 (PC) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (PIC) と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0019】

ポリオール (PO) としては、ジオール (DIO) および3価以上のポリオール (TO) が挙げられ、(DIO) 単独、または (DIO) と少量の (TO) の混合物が好ましい。ジオール (DIO) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール (TO) としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0020】

ポリカルボン酸 (PC) としては、ジカルボン酸 (DIC) および3価以上のポリカルボン酸 (TC) が挙げられ、(DIC) 単独、および (DIC) と少量の (TC) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 (DIC) としては、アルキレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸 (TC) としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (PC) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオール (PO) と反応させてもよい。

ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0021】

ポリイソシアネート (PIC) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α , α , α'' , α'' -テトラメチルキシレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0022】

ポリイソシアネート (PIC) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水

酸基を有するポリエステルの水酸基 $[\text{OH}]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が 5 を超えると低温定着性が悪化する。 $[\text{NCO}]$ のモル比が 1 未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (3) 構成成分の含有量は、通常 $0.5 \sim 40$ 重量%、好ましくは $1 \sim 30$ 重量%、さらに好ましくは $2 \sim 20$ 重量% である。 0.5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、 40 重量% を超えると低温定着性が悪化する。

【0023】

イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中の 1 分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 $1.5 \sim 3$ 個、さらに好ましくは、平均 $1.8 \sim 2.5$ 個である。1 分子あたり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0024】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3 価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および (B1) ~ (B5) のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸

、アミノカプロン酸などが挙げられる。(B1)～(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記(B1)～(B5)のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

【0025】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0026】

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NH_x]の当量比[NCO]/[NH_x]として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。[NCO]/[NH_x]が2を超えたり1/2未満では、ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ポリエステル系樹脂(ポリエステル)としては、ウレア変性ポリエステル(UMPE)をもちいることができるが、このポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0027】

本発明のウレア変性ポリエステル(UMPE)は、ワンショット法、などにより製造される。ウレア変性ポリエステル(UMPE)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

【0028】

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル（UMPE）は単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル（PE）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。（PE）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。（PE）としては、前記（UMPE）のポリエステル成分と同様なポリオール（PO）とポリカルボン酸（PC）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものは（UMPE）と同様である。また、（PE）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。（UMPE）と（PE）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。したがって、（UMPE）のポリエステル成分と（PE）は類似の組成が好ましい。（PE）を含有させる場合の（UMPE）と（PE）の重量比は、通常 5/95～80/20、好ましくは 5/95～30/70、さらに好ましくは 5/95～25/75、特に好ましくは 7/93～20/80 である。（UMPE）の重量比が 5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0029】

（PE）の水酸基価は 5 以上であることが好ましい。

（PE）の酸価は通常 1～30、好ましくは 5～20 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには紙への定着時紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし酸価が 30 を超えると帯電の安定性特に環境変動に対し悪化傾向がある。重付加反応においては酸価が振れると造粒工程でのぶれにつながり乳化における制御がむずかしくなる。

【0030】

（着色剤）

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10 G、5 G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、

ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、
ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー
（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、
キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエ
ロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレ
ッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド
、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、
ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネン
トレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレ
ットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソール
ルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメン
トスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルド
ーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマ
ルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、
アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレ
ッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミ
リオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブ
ルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビ
クトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、
ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青
、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレット
レーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニルバイオレット、アントラキノンバ
イオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメ
ラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴー
ルド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニング
リーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの
混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好
ましくは3～10重量%である。

【0031】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン - p - クロロスチレン共重合体、スチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - α - クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【 0 0 3 2 】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには 3 本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0033】

(離型剤)

本発明において使用される離型剤としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、カルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックス、合成エステルワックス、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等が挙げられる。これらのものは単独又は組み合わせて使用することができるが、特にカルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックス及び合成エステルワックスが、低温定着性とホットオフセット性を両立する点で好ましい。カルナウバワックスとしては、カルナウバヤシの葉から得られる天然のワックスであるが、微結晶のものが良く、酸価が5以下のものが結着樹脂中に均一分散が可能であることから好ましい。また、遊離脂肪酸脱離した低酸価タイプのものがさらに好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウバワックス同様、微結晶であり、酸価が5～14であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米糠から抽出される米糠油を精製する際に、脱ろうまたはウィンタリング工程で製出される粗ろうを精製して得られる天然ワックスであり、その酸価は、10～30が好ましい。合成エステルワックスは単官能直鎖脂肪酸と単官能直鎖アルコールからエステル反応で合成されるものである。

【0034】

(グラフト重合体)

本発明で用いられるグラフト重合体(C)は、ポリオレフィン樹脂(A)の少なくとも一部がビニル系樹脂(B)でグラフトされた構造を有する。

本発明のトナーにおいて、その離型剤は、その少なくとも一部がグラフト重合体(C)中に内包されている。この場合の内包とは、「グラフト重合体(C)のポリオレフィン樹脂(A)部位と離型剤の相溶性が良好なため、選択的にグラフト重合体(C)のポリオレフィン樹脂(A)部位に離型剤が取り込まれること又は付着していること」を意味する。

トナー組成物を有機溶剤中に溶解または分散させ、該溶解物または分散物を水

径媒体中で無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在下で分散せしめ、該溶解物または分散物を重付加反応させ得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られ、さらには水系媒体中にポリエステル樹脂からなるトナー組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法においては、バインダー樹脂、離型剤、水系媒体、各々の相溶性が悪いために、それぞれ独立で分散し、離型剤はトナー粒子の大半を占めるバインダー中に取り込まれるのではなく、トナー粒子表面に露出し大きな分散径で存在する。この分散不良を解決するために、離型剤とバインダー樹脂の両方との相溶性に優れるポリオレフィン樹脂（A）の少なくとも一部がビニル系樹脂（B）で変性されたグラフト重合体（C）を加えることで、このグラフト重合体が離型剤とトナーバインダーの間に入ること、離型剤をトナー表面に露出するのを妨げるという効果と、定着装置を通過する際に速やかに離型効果を発揮するために安定してトナー粒子表面近傍に適度な分散径で分散できるトナーを得る効果を有するものである。

【0035】

また、グラフト重合体（C）は、その樹脂中での分散径が大きいほど、離型剤を取り込み易く又は付着し易くトナー表面から離型剤を容易にしみ出し易く又は離脱し易くする。しかし、樹脂中のグラフト重合体（C）の分散径が余りにも大きくなると、それに内包されている離型剤の分散径も大きくなる傾向を示す。

樹脂中のグラフト重合体（C）の分散径は、その長軸の長さで、0.1～2.5 μm 、好ましくは0.3～2.0 μm である。さらに好ましくは、0.3から1.5 μm である。長軸径が2.5 μm を越えるグラフト重合体（C）粒子は、樹脂中に実質的に含まれないのが好ましい。それが樹脂中に含まれても、その長軸径が2.5 μm より大きいグラフト重合体（C）粒子の割合は、個数%で、1%以下、好ましくはゼロ%にするのがよい。より好ましくは、長軸径2.5 μm を越えるグラフト重合体（C）粒子の割合は、個数%で、1%以下、より好ましくはゼロ%にするのがよい。

【0036】

ポリオレフィン系樹脂（A）を構成するオレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オク

タデセンなどが挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂 (A) としては、オレフィン類の重合体、オレフィン類の重合体の酸化物、オレフィン類の重合体の変性物、オレフィン類と共重合可能な他の単量体との共重合体などが挙げられる。

オレフィン類の重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、プロピレン／1-ヘキセン共重合体などが挙げられる。

オレフィン類の重合体の酸化物としては、上記オレフィン類の重合体の酸化物等が挙げられる。

オレフィン類の重合体の変性物としては、上記オレフィン類の重合体のマレイン酸誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル等）付加物などが挙げられる。

オレフィン類と共重合可能な他の単量体との共重合体としては、不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等〕、不飽和カルボン酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸アルキル（C1～C18）エステル、マレイン酸アルキル（C1～C18）エステル等〕等の単量体とオレフィン類との共重合体等が挙げられる。

【0037】

本発明において用いるポリオレフィン系樹脂は、ポリマー構造がポリオレフィンの構造を有していれば良く、モノマーが必ずしもオレフィン構造を有している必要はない。例えば、ポリメチレン（サゾールワックス等）等も使用することができる。

これらポリオレフィン系樹脂のうち、好ましいものは、オレフィン類の重合体、オレフィン類の重合体の酸化物、オレフィン類の重合体の変性物であり、さらに好ましくは、ポリエチレン、ポリメチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、マレイン化ポリプロピレン等であり、特に好ましいものは、ポリエチレンおよびポリプロピレンである。

【0038】

ポリオレフィン樹脂 (A) の軟化点は、通常 $70 \sim 170^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$ である。軟化点が 80°C を超えるとトナーの流動性が良好となり、 140°C 未満で十分な離型効果と低温定着性を発揮する。

キャリア等へのフィルミング及び離型性の観点から、ポリオレフィン樹脂の数平均分子量は通常 $500 \sim 20000$ 、重量平均分子量は $800 \sim 100000$ であり、好ましくは数平均分子量は $1000 \sim 15000$ 、重量平均分子量は $1500 \sim 60000$ 、さらに好ましくは、数平均分子量は $1500 \sim 10000$ 、重量平均分子量は $2000 \sim 30000$ である。

ポリオレフィン系樹脂の針進入度は、通常 5.0 以下であり、好ましくは 3.5 以下であり、さらに好ましくは、 1.0 以下である。

【0039】

ビニル系樹脂 (B) としては、従来公知のビニルモノマーの単独重合体、もしくは、共重合体を使用できる。

具体的には、スチレン系モノマー、(メタ) アクリル系モノマー、ビニルエステル系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー、ジエン系モノマー (ブタジエン、イソプチレン等)、(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレンなど不飽和ニトリル系モノマーおよびこれらの併用が挙げられる。

【0040】

また、ビニル系樹脂 (B) の SP 値 (ソルビリティ パラメーター) としては通常 $10.6 \sim 12.6$ (cal/cm^3)^{1/2} が好ましい。これは、SP 値が $10.6 \sim 12.6$ が、バインダー樹脂と離型剤の SP 値差が最適な領域で分散が良好となるからである。なお、SP 値は公知の Fedors 法で算出できる。

ビニル系樹脂 (B) としては、(a) 単独重合体の SP 値が $10.6 \sim 12.6$ (cal/cm^3)^{1/2} であるモノマーの単独重合体でもよいが、(b) 単独重合体の SP 値が $11.0 \sim 18.0$ 、特に好ましくは $11.0 \sim 16.0$ (cal/cm^3)^{1/2} であるビニル系モノマー (1)、と単独重合体の SP 値が $8.0 \sim 11.0$ 、特に好ましくは $9.0 \sim 10.8$ (cal/cm^3)^{1/2}

2であるモノマー(2)との共重合体がより好ましい。

(1)としては、不飽和ニトリル系モノマー(1-1)、 α 、 β -不飽和カルボン酸類(1-2)が挙げられる。

(1-1)としては、(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレンなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは(メタ)アクリロニトリルである。(1-2)としては、不飽和カルボン酸類およびその無水物[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびその無水物など]、不飽和ジカルボン酸モノエステル類[マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチルなど]などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(メタ)アクリル酸、不飽和ジカルボン酸モノエステル類であり、特に好ましいのは(メタ)アクリル酸およびマレイン酸モノエステル[マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル]である。

(1-2)としては、スチレン系モノマー[スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 p -アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなど]、不飽和カルボン酸のアルキル(炭素数1~18)エステル[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなど]、ビニルエステル系モノマー[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル系モノマー[ビニルメチルエーテルなど]、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー[塩化ビニルなど]、ジエン系モノマー(ブタジエン、イソプチレン等)およびこれらの併用が挙げられる。これらのうち好ましいものはスチレン系モノマー、不飽和カルボン酸アルキルエステルおよびその併用であり、特に好ましいのは、スチレンおよびスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの併用である。

ビニル系樹脂の分子量は、数平均分子量で1500~100000、重量平均分子量で、5000~200000であり、好ましくは数平均分子量で2500~50000、重量平均分子量で6000~100000、特に好ましくは数平均分子量で2800~20000、重量平均分子量で7000~50000である。

ビニル系樹脂の T_g (ガラス転移点) は通常 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $45 \sim 80^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ である。 T_g が 40°C 以上で保存性が良好となり、 90°C 以下の場合低温定着性が良好になる。

【0041】

本発明のグラフト重合体 (C) の具体例としては、以下のポリオレフィン系樹脂 (A)、ビニル系樹脂 (B) から構成されるものなどが挙げられる。

(A) : 酸化型ポリプロピレン

(B) : スチレン/アクリロニトリル共重合体

(A) : ポリエチレン/ポリプロピレン混合物

(B) : スチレン/アクリロニトリル共重合体

(A) : エチレン/プロピレン共重合体

(B) : スチレン/アクリル酸/アクリル酸ブチル共重合体

(A) : ポリプロピレン

(B) : スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸ブチル/マレイン酸モノブチル共重合体

(A) : マレイン酸変性ポリプロピレン

(B) : スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸/アクリル酸ブチル共重合体

(A) : マレイン酸変性ポリプロピレン

(B) : スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸/アクリル酸 2-エチルヘキシル共重合体

(A) : ポリエチレン/マレイン酸変性ポリプロピレン混合物

(B) : アクリロニトリル/アクリル酸ブチル/スチレン/マレイン酸モノブチル共重合体

【0042】

グラフト重合体 (C) の製法を例示すると、例えば、まず、ポリオレフィン系樹脂等のワックスをトルエン、キシレン等の溶剤に溶解または分散させ、 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱した後、ビニルモノマーをパーオキサイド系開始剤 (ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシドベンゾエート等) とともに滴下重合後、溶剤を留去する。これによ

り、グラフト重合体（C）が得られる。

上記グラフト重合反応で用いるパーオキサイド系開始剤の量は、反応原料の重量に基づいて通常 0. 2 ～ 1 0 重量%、好ましくは 0. 5 ～ 5 重量%である。

前記の反応によって得られるグラフト重合体（C）には、未反応のポリオレフィン系樹脂（A）及びビニルモノマー同志の重合により生成したビニル系樹脂（B）が混入していても構わない。本発明の場合、これらのポリオレフィン系樹脂（A）及びビニル系樹脂（B）は、グラフト重合体（C）から分離除去する必要はなく、グラフト重合体（C）は、それらの成分を含む混合樹脂として好ましく用いることができる。

グラフト重合体（C）を構成する各成分の量は、生成したグラフト重合体（C）の重量に基づいてポリオレフィン系樹脂（A）が通常 1 ～ 9 0 重量%、好ましくは 5 ～ 8 0 重量%、ビニル系樹脂（B）が通常 1 0 ～ 9 9 重量%、好ましくは 2 0 ～ 9 5 % である。

また、グラフト重合体（C）（未反応のポリオレフィン系樹脂（A）及びビニル系樹脂（B）を含めて）は、離型剤 1 0 0 重量部に対して、1 0 ～ 5 0 0 重量部含有することが好ましい。これは、離型効果およびフィルミングに良好な離型剤を分散させる効果が十分に得られるからである。トナー中に含まれる離型剤のうち、8 0 重量%以上、好ましくは、9 0 重量%以上がグラフト重合体（C）中に含有されることが好ましい。

【0 0 4 3】

（帯電制御剤）

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4 級アンモニウム塩（フッ素変性 4 級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン 0 3、第四級アンモニウム塩のボントロン P - 5 1、含金属アゾ染料のボントロン S - 3 4、オキシナフトエ酸

系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体である LR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0044】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。より好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0045】

（外添剤）

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの 0.01～5 重量%であることが好ましく、特に 0.01～2.0 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バ

リウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような流動化剤は表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0046】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μm のものが好ましい。

【0047】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0048】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体アミン類と反応させる。プレポリマー（A）を用い分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させるときに混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0 0 4 9】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。また分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、但し分散温度は 20°C 以下として $30 \sim 60$ 分が好ましい。これは顔料の凝集を防ぐためである。

変性ポリエステルやプレポリマー（A）を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000 重量部を超えると経済的でない。また、この時の油相の粘度は B 型粘度計にて $2000 \text{ mP} \cdot \text{s}$ 以上にする必要がある。油相の粘度が $2000 \text{ mP} \cdot \text{s}$ 未満の場合、分散した油相中で顔料粒子が動きやすく凝集をはじめるためトナーの顔料分散性が悪化しトナーの体積固有抵抗が低下

する。また顔料分散後も 15℃以下を保つようにしなければ顔料粒子の凝集が起りやすくなる。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0050】

(微粒子ポリマー)

本発明で使用される樹脂微粒子は、ガラス転移点 (T_g) が 50～70℃であり、重量平均分子量が 10 万～30 万であることが条件である。

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であれば公知の樹脂が使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を 2 種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0051】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0052】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。この溶剤除去前の液攪拌の強さと脱溶剤時間によりトナー円形度の制御が可能となる。ゆっくり脱溶剤することにより形状はより真球円形度で表わすと 0.980 以上になり、攪拌を強く短時間に脱溶剤を行なうことにより凹凸状や不定形になり、円形度で表わすと 0.900～0.960 になる。水系媒体中に乳化分散させさ

らに伸張反応させた乳化液を脱溶剤中に攪拌槽にて温度 3 0 ~ 5 0 ℃の強い攪拌力で攪拌しながら脱溶剤を行なうことにより円形度の制御が可能で、0. 8 5 0 ~ 0. 9 9 0 の範囲の形状制御が可能となる。これは造粒中に含有される酢酸エチルが脱溶剤時に急激に脱溶剤することにより体積収縮が起ったものと考えられ攪拌力と時間で形状を制御できる。但し、このときの脱溶剤時間は 1 時間以内とする。1 時間以上になると顔料の凝集が始まり体積固有抵抗の低下につながる。

【 0 0 5 3 】

また、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

【 0 0 5 4 】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル (i) や (A) が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が 1 0 0 ℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 1 0 0 部に対する溶剤の使用量は、通常 0 ~ 3 0 0 部、好ましくは 0 ~ 1 0 0 部、さらに好ましくは 2 5 ~ 7 0 部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【 0 0 5 5 】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常 1 0 分～4 0 時間、好ましくは 2 ～2 4 時間である。反応温度は、通常、0 ～1 5 0 ℃、好ましくは 4 0 ～9 8 ℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0 0 5 6】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行なわれた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0 0 5 7】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行なっても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0058】

（二成分用キャリア）

本発明によれば、上記トナーとキャリアを含んだ二成分現像剤が提供される。キャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理したものなどが挙げられる。

本発明におけるキャリアにコーティングし得る樹脂粉末としては、スチレンーアクリル共重合体、シリコーン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等がある。スチレンーアクリル共重合体の場合は、30～90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合、スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。

また、本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含有してもよい。

【0059】

以下、本発明において、さらに好適に用いられるトナーについて説明する。本発明のトナーは、紡錘形状であることが好ましい。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。すなわち、摩擦帯電が円滑に行なえないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。また、微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。また、静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用し

てしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行なわれて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【0060】

また、本発明のトナーは、図1に模式的に示されるように、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2 / r_1) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3 / r_2) が 0.7 ~ 1.0 で表わされる紡錘形状であることが好ましい。

長軸と短軸との比 (r_2 / r_1) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。

長軸と短軸との比 (r_2 / r_1) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

図1は、長軸、短軸、厚さの関係を説明する図であり、図中の符号 r_1 、 r_2 、 r_3 で示され、長さは、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定したものである。

【0061】

本発明の画像形成装置は、本発明のトナーを使用し、転写材上のトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行なう画像形成装置であって、2本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）が 1.5×10^5 Pa以下で定着を行なう画像形成装置であることを特徴とする。

図2に本発明の画像形成装置における定着装置の概略図を示す。この図において、(1)は定着ローラ、(2)は加圧ローラ、(3)は金属シリンダー、(4)はオフセット防止層、(5)は加熱ランプ、(6)は金属シリンダー、(7)はオフセット防止層、(8)は加熱ランプ、(T)はトナー像、(S)は支持体（紙等の転写紙）を示す。

本発明の画像形成装置で用いられるような定着装置において、2本のローラ間に加わる面圧（ローラ荷重／接触面積）を 1.5×10^5 Pa以下で定着することは従来はなかった。従来の面圧は 1.5×10^5 Paを越えており、そうでないと、十分に定着することができなかった。これに対し、本発明のトナーは低温でも定着できるものであり、面圧が 1.5×10^5 Pa以下という低面圧でも定着することが可能になる。また、低面圧にしたことで、転写媒体上のトナー画像を押しつぶし乱さないので、高精細な画像出力が可能となる。

【0062】

本発明の画像形成装置は、本発明のトナーを使用し、定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする画像形成装置である。

本発明の定着装置は、図3に示すように、定着フィルムを回転させて定着する、いわゆるサーフ定着装置である。以下詳説すると、定着フィルムはエンドレスベルト状耐熱フィルムであり、該フィルムの支持回転体である駆動ローラと、従動ローラと、この両ローラ間の下方に設けたヒータ支持体に保持させて固定支持させて配設した加熱体とに懸回張設してある。

従動ローラは定着フィルムのテンションローラを兼ね、定着フィルムは駆動ロ

ーラの図中時計回転方向の回転駆動によって、時計回転方向に向かって回転駆動される。この回転駆動速度は、加圧ローラと定着フィルムが接する定着ニップ領域Lにおいて転写材と定着フィルムの速度が等しくなる速度に調節される。

ここで、加圧ローラはシリコンゴム等の離型性のよいゴム弾性層を有するローラであり、反時計周りに回転しつつ、前記定着ニップ領域Lに対して総圧4～10 kgの当接圧をもって圧接させてある。

また定着フィルムは、耐熱性、離型性、耐久性に優れたものが好ましく、総厚100 μ m以下、好ましくは40 μ m以下の薄肉のものを使用する。例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PES（ポリエーテルサルファイド）、PFA（4フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂）等の耐熱樹脂の単層フィルム、或いは複合層フィルム、例えば20 μ m厚フィルムの少なくとも画像当接面側にPTFE（4フッ化エチレン樹脂）、PFA等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型性コート層を10 μ m厚に施したもののや、フッ素ゴム、シリコンゴム等の弾性層を施したものである。

【0063】

図3において、本実施形態の加熱体は平面基板および定着ヒータから構成されており、平面基板は、アルミナ等の高熱伝導度且つ高電気抵抗率を有する材料からなっており、定着フィルムと接触する表面には抵抗発熱体で構成した定着ヒータを長手方向に設置してある。かかる定着ヒータは、例えばAg/Pd、Ta₂N等の電気抵抗材料をスクリーン印刷等により線状もしくは帯状に塗工したものである。また、前記定着ヒータの両端部には、図示しない電極が形成され、この電極間に通電することで抵抗発熱体が発熱する。さらに、前記基板の定着ヒータが具備させてある面と逆の面にはサーミスタによって構成した定着温度センサが設けられている。

定着温度センサによって検出された基板の温度情報は図示しない制御手段に送られ、かかる制御手段により定着ヒータに供給される電力量が制御され、加熱体は所定の温度に制御される。

【0064】

本発明のプロセカートリッジは、本発明のトナーを使用し、感光体と、帯電

手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであることを特徴とする。

図 4 に本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図において、(10) はプロセスカートリッジ全体を示し、(11) は感光体、(12) は帯電手段、(13) は現像手段、(14) はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体(11)、帯電手段(12)、現像手段(13) 及びクリーニング手段(14) 等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0065】

本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物(コピー) として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0066】

本発明の画像形成装置は、画像形成を行なうのに用いられる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする画像形成装置である。

(アモルファスシリコン感光体について)

本発明に用いられる電子写真用感光体としては、導電性支持体を 50℃～40

0℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を有するアモルファスシリコン感光体（以下、「a-Si系感光体」と称する。）を用いることができる。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適なものとして用いられている。

【0067】

（層構成について）

アモルファスシリコン感光体の層構成は例えば以下のようなものである。図5は、層構成を説明するための模式的構成図である。図5（a）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上にa-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）が設けられている。図5（b）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）と、アモルファスシリコン系表面層（503）とから構成されている。図5（c）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層（502）と、アモルファスシリコン系表面層（503）と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層（504）とから構成されている。図5（d）に示す電子写真用感光体（500）は、支持体（501）の上に、光導電層（502）が設けられている。該光導電層（502）はa-Si:H、Xからなる電荷発生層（505）ならびに電荷輸送層（506）とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層（503）が設けられている。

【0068】

（支持体について）

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とされる。

【0069】

(注入防止層について)

本発明に用いることができるアモルファスシリコン感光体には必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である(図5(c)参照)。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的效果等の点から好ましくは $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 、最適には $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0070】

(光導電層について)

光導電層は必要に応じて下引き層上に形成され、光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的效果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、最適には $23\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0071】

(電荷輸送層について)

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として奏する層である。この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含む $a-SiC(H, F, O)$ からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性および電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

電荷輸送層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは $5 \sim 50 \mu m$ 、より好ましくは $10 \sim 40 \mu m$ 、最適には $20 \sim 30 \mu m$ とされるのが望ましい。

【0072】

(電荷発生層について)

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含む $a-Si:H$ から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。

電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $0.5 \sim 15 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、最適には $1 \sim 5 \mu m$ とされる。

【0073】

(表面層について)

本発明に用いることができるアモルファスシリコン感光体には、必要に応じて上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることができ、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電氣的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

本発明における表面層の層厚としては、通常 $0.01 \sim 3 \mu m$ 、好適には $0.05 \sim 2 \mu m$ 、最適には $0.1 \sim 1 \mu m$ とされるのが望ましいものである。層厚

が $0.01\mu\text{m}$ よりも薄いと感じ光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、 $3\mu\text{m}$ を超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる。

【0074】

本発明の画像形成装置は、感光体上の潜像を現像するときに、交互電界を印加することを特徴とする画像形成装置である。

図6に示した本実施例の現像器(20)において、現像時、現像スリーブ(21)には、電源(22)により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重ねた振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部(23)に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリーブ(21)およびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体ドラム(24)に飛翔し、感光体ドラムの潜像に対応して付着する。

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差(ピーク間電圧)は、 $0.5\sim 5\text{KV}$ が好ましく、周波数は $1\sim 10\text{KHz}$ が好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を 50% 以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの1周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。またトナーとは逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

【0075】

本発明の画像形成装置は、帯電装置が、潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする画像形成装置である。

(ローラ帯電の場合)

図8(a)に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度(プロセススピード)で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラーは芯金とこの芯金の外周に同心一体にローラー上に形成した導電ゴム層を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させると共に、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラーは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。帯電ローラーは、直径9mmの芯金上に100000Ω・cm程度の中抵抗ゴム層を被膜して直径16mmに形成されている。

帯電ローラーの芯金と図示の電源とは電氣的に接続されており、電源により帯電ローラーに対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体の周面が所定の極性、電位に一樣に帯電処理される。

本発明で使われる帯電部材の形状としてはローラーの他にも、磁気ブラシ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネツトロールによって構成される。また、ファークラシを用いる場合、例えばファークラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークラシを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0076】

(ファークラシ帯電の場合)

図8(b)に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示し

た。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ファーブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帯電部材としてのファーブラシローラは、電極を兼ねる直径 6 mm の金属製の芯金に、ブラシ部としてユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維 REC-B をパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付けて、外径 14 mm、長手長さ 250 mm のロールブラシとしたものである。ブラシ部のブラシは 300 デニール／50 フィラメント、1 平方ミリメートル当たり 155 本の密度である。このロールブラシを内径が 12 mm のパイプ内に一方向に回転させながらさし込み、ブラシと、パイプが同心となるように設定し、高温多湿雰囲気中に放置してクセ付けで斜毛させた。

ファーブラシローラの抵抗値は印加電圧 100 V において $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径 ϕ 30 mm のドラムにファーブラシローラをニップ幅 3 mm で当接させ、100 V の電圧を印加したときに流れる電流から換算した。

ファーブラシ帯電器の抵抗値は、被帯電体である感光体上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帯電ニップ部が帯電不良になる画像不良を防止するために $10^4 \Omega$ 以上必要であり、感光体表面に十分に電荷を注入させるために $10^7 \Omega$ 以下である必要がある。

また、ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製の REC-B 以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製の SA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が 3～10 デニールで、10～100 フィラメント／束、80～600 本／mm の密度が好ましい。毛足は 1～10 mm が好ましい。

このファーブラシローラは感光体の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って

接触する。そしてこのファークラシローラに電源から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に一樣に接触帯電処理される。本例では該ファークラシローラによる感光体の接触帯電は直接注入帯電が支配的となつて行なわれ、回転感光体表面はファークラシローラに対する印加帯電電圧とほぼ等しい電位に帯電される。

本発明で使われる帯電部材の形状としてはファークラシローラの他にも、帯電ローラ、ファークラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に100000Ω・cm程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。

【0077】

(磁気ブラシ帯電の場合)

図8(b)に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度(プロセススピード)で回転駆動される。この感光体に対して、磁気ブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帯電部材としての磁気ブラシとしては、平均粒径: $25\mu\text{m}$ のZn-Cuフェライト粒子と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のZn-Cuフェライト粒子を、重量比1:0.05で混合して、それぞれの平均粒径の位置にピークを有する、平均粒径 $25\mu\text{m}$ のフェライト粒子を、中抵抗樹脂層でコートした、磁性粒子を用いた。接触帯電部材は、上述で作成された被覆磁性粒子、および、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成され、上記被覆磁性粒子をスリーブ上に、厚さ1mmでコートして、感光体との間に幅約5mmの帯電ニップを形成した。また、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は、約 $500\mu\text{m}$ とした。さらに、マグネットロールは、スリーブ表面が、感光体表面の周速に対して、その2倍の早さで逆方向に摺擦す

るように、回転され、感光体と磁気ブラシとが均一に接触するようにした。

本発明で使われる帯電部材の形状としては磁気ブラシの他にも、帯電ローラ、ファークブラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。帯電ローラを用いる場合、芯金上に $100000\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の中抵抗ゴム層を被膜して用いるのが一般的である。また、ファークブラシを用いる場合、例えばファークブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファークを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

【0078】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。なお、各実施例で用いたトナーを表1に示す。

(グラフト重合体製造例-1)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン450部、ワックスとしての低分子量ポリエチレン（三洋化成工業（株）製サンワックスLEL-400：軟化点 128°C ）150部を入れ、充分溶解し、窒素置換後、スチレン594部、メタクリル酸メチル255部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート34.3部およびキシレン120部の混合溶液を 155°C で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、数平均分子量：3300、重量平均分子量：12000、ガラス転移点： 65.2°C 、ビニル系樹脂のSP値 $10.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の変性体(W-1)を得た。

【0079】

(グラフト重合体製造例-2)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン450部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製ビスコール440P：軟化点 153°C ）200部を入れ、充分溶解し、窒素置換後、スチレン280部、メタクリル酸メチル520部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート

32. 3部およびキシレン120部の混合溶液を150℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、数平均分子量: 3300、重量平均分子量: 16000、ガラス転移点: 58.8℃、ビニル系樹脂のSP値10.2 (cal/cm³)^{1/2}の変性体(W-2)を得た。

【0080】

(グラフト重合体製造例-3)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン400部、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業(株)製ビスコール440P:軟化点153℃)150部を入れ、充分溶解し、窒素置換後、スチレン665部、アクリル酸ブチル185部、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート8.5部およびキシレン120部の混合溶液を160℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、数平均分子量: 8300、重量平均分子量: 22900、ガラス転移点: 60.5℃、ビニル系樹脂のSP値10.4 (cal/cm³)^{1/2}の変性体(W-3)を得た。

【0081】

(グラフト重合体製造例-4)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン480部、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業(株)製ビスコール151P:軟化点108℃)100部を入れ、充分溶解し、窒素置換後、スチレン755部、アクリロニトリル100部、アクリル酸ブチル45部、アクリル酸21部、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート36部およびキシレン100部の混合溶液を170℃で3時間で滴下し重合し、さらにこの温度で0.5時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、数平均分子量: 3300、重量平均分子量: 18000、ガラス転移点: 65.0℃、ビニル系樹脂のSP値11.0 (cal/cm³)^{1/2}の変性体(W-4)を得た。

【0082】

(ビニル樹脂製造例-1)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン450部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン700部、メタクリル酸メチル300部

、ジブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 34.3 部およびキシレン 120 部の混合溶液を 155℃で 2 時間で滴下し重合し、さらにこの温度で 1 時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、数平均分子量は 3500、重量平均分子量は 9100、ガラス転移点は 68.8℃の樹脂 (B-1) を得た。

【0083】

(微粒子ポリマーの製造例 1)

・有機微粒子エマルションの合成

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール RS-30、三洋化成工業製) 11 部、スチレン 73 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 130 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [微粒子ポリマー分散液 1] を得た。[微粒子ポリマー分散液 1] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、80 nm であった。[微粒子ポリマー分散液 1] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 59℃であり、重量平均分子量は 15 万であった。

【0084】

・水相の調整

(製造例 2)

水 990 部、[微粒子分散液 1] 83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液 (エレミノール MON-7) : 三洋化成工業製) 37 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 1] とする。

【0085】

・低分子ポリエステル合成

(製造例 3)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 770 部、テレフタル酸 220 部を常圧下、210℃で10時間重縮合し、次いで10～15 mmHg の減圧で5時間反応した後160℃まで冷却し、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応し変性されていないポリエステル (a) を得た。

ポリエステル (a) の T_g は 47℃、MW 28000、ピークトップ 3500、酸価 15.3 であった。

【0086】

(製造例 4)

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 660 部、イソフタル酸 274 部、無水トリメリット酸 15 部、およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃で8時間反応し、さらに10～15 mmHg の減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 15 部と2時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー (1) を得た。

【0087】

(製造例 5)

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 30 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50℃で5時間反応を行ないケチミン化合物 (1) を得た。

【0088】

・MB の合成

(製造例 6)

水 1200 部、カーボンブラック (Printex 35、デクサ製) 540 部 [DBP 吸油量 = 42 ml / 100 mg、pH = 9.5]、ポリエステル樹脂 1200 部を加え、加圧ニーダーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃

で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0089】

・油相の作成

(製造例7)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[未変性ポリエステル1] 378部、カルナバワックス110部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）22部、[グラフト重合体W-1] 22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1] 500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1] 1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行なった。次いで、[未変性ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・ワックス分散液1]を得た。[顔料・ワックス分散液1]の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0090】

(実施例1)

(トナーの製造例)

乳化⇒脱溶剤

[顔料・ワックス分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行ない、[分散スラリー1]を

得た。

【0091】

洗浄⇒乾燥

〔分散スラリー 1〕 100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水 100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに 10%水酸化ナトリウム水溶液 100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに 10%塩酸 100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水 300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行ない〔濾過ケーキ 1〕を得た。

〔濾過ケーキ 1〕を循環乾燥機にて 45℃で 48 時間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュで篩い〔トナー 1〕を得た。

次に、得られた着色粉体の母体粒子に対して母体粒子 100部、帯電制御剤（オリエント化学社製ボントロン E-84）0.25部を Q 型ミキサー（三井鉱山社製）に仕込み、タービン型羽根の周速を 50 m/sec に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 5 サイクル行ない、合計の処理時間を 10 分間とした。

さらに、疎水性シリカ（H2000、クラリアントジャパン社製）を 0.5部添加し、周速を 15 m/sec とし 30 秒混合 1 分間休止を 5 サイクル行ない、ブラックトナー（トナー a）を得た。

【0092】

（実施例 2）

製造例 7 のグラフト重合体を W-4 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー b を得た。

（比較例 1）

製造例 7 のグラフト重合体 W-1 を除いた以外は、実施例 1 と同様にしてトナ

ー c を得た。

【0093】

(比較例 2)

製造例 7 のグラフト重合体 W-1 を、ポリオレフィン樹脂 (三洋化成工業 (株) 製、サンワックス LEL-400: 軟化点 128℃)、ビニル樹脂 B-1 を 15:85 の比率で混合したグラフト重合していない樹脂に変更した以外は実施例 1 と同様にして トナー d を得た。

【0094】

(キャリア製造例)

シリコーン樹脂 (オルガノストレートシリコーン)	100 重量部
トルエン	100 重量部
γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン	5 重量部
カーボンブラック	10 重量部

上記混合物をホモミキサーで 20 分間分散し、コート層形成液を調整した。このコート層形成液を流動床型コーティング装置を用いて、粒径 50 μm の球状マグネタイト 1000 部の表面にコーティングして磁性キャリア A を得た。

上記 トナー a ~ d 4 部に対して、上記磁性キャリア A 96 部とをボールミルで混合し、二成分現像剤 1 ~ 4 を作成し、以下の評価を行なった。評価結果を表 1 に示す。

【0095】

(定着下限温度)

定着ローラーとして (株) リコー製複写機 *imagio* NEO450 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200 紙をセットし複写テストを行なった。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。なお、定着ローラの金属シリンダーには Fe 材質で厚み 0.34 mm のものを使用した。また、面圧は 1.0×10^5 Pa に設定した。

【0096】

(ホットオフセット発生温度)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0097】

(耐熱保存性)

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

×：30%以上

△：20～30%

○：10～20%

◎：10%未満

【0098】

(画像濃度評価、濃度ムラ、かぶり評価)

上記評価は、感光体に当接するクリーニングブレードおよび帯電ローラを有する(株)リコー製複写機 i m a g i o N E O 4 5 0 に、上記現像剤を用いて、現像スリーブの回転方向に対して垂直な方向に1cm間隔で黒ベタと白ベタを繰り返したA4横チャート(画像パターンA)を10万枚コピー後、以下に示す所定の画像を出力し、以下の判断基準を用いて画像評価を行なった。

・画像濃度

A4横で1cm×1cmの黒ベタのチェッカー画像を1枚出力し、画像マクベス濃度計を用いて、真ん中、両隅計5点の平均の画像濃度を測定した。

良 ◎：1.4以上、○：1.3～1.4、□：1.2～1.3、△：1.1～1.2、×：1.1以下 悪

・濃度ムラ

2ドット×2ドット(600dpi)で黒白の繰り返し画像(ハーフトーン)をA3で1枚出力した。以下の判断基準により5段階で評価を行なった。悪い場合、画像パターンAと逆パターンでスリーブ上が現像されるため、スリーブ上にムラができるため、特にハーフトーン画像を取った場合、ムラとなって現れる。

良 ◎:大変良い、○:良い、□:普通、△:悪い、×:大変悪い 悪

・ かぶり評価

初期と10万枚後の非画像部の付着しているトナー濃度を、以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

良 ◎:大変良い、○:良い、□:普通、△:悪い、×:大変悪い 悪

【0099】

(フィルミング評価)

上記評価は、感光体に当接するクリーニングブレードおよび帯電ローラを有する(株)リコー製複写機 *i m a g i o* NEO450に、上記現像剤を用いて、常温環境で現像スリーブの回転方向に対して垂直な方向に1cm間隔で黒ベタと白ベタを繰り返したA4横チャート(画像パターンA)のランニングを行ない、2万枚、5万枚及び10万枚後の感光体上フィルミングの発生を異常画像(ハーフトーン濃度ムラ)の有無により評価した。

30℃90%の環境にて2h以上暴露したのち、A3の用紙に1dot×1dotのハーフトーン画像を出力し、ハーフトーンのもっとも濃い部分と薄い部分の反射濃度(ID)をマクベス濃度計で測定し、その差を以下の判断基準により5段階で評価を行なった。なお、まったくフィルミングがおきていない状態は同等な値であり、その値が大きいほどハーフトーンムラが悪い結果となっている。また、フィルミングの発生はランニング枚数が多いほど不利である。

良 ◎:0.05以下、○:0.06~0.1、□:0.11~0.25、△:0.26~0.4、×:0.41以上 悪

【0100】

【表1】

	トナー	現像剤	定着下限	ホットオフセット	耐熱保存性	画像濃度評価	濃度ムラ	かぶり	フィルミング		
									2万枚	5万枚	10万枚
実施例1	トナーa	現像剤1	160℃	220℃	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例2	トナーb	現像剤2	160℃	240℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	トナーc	現像剤3	180℃	180℃	×	△	△	△	○	△	×
比較例2	トナーd	現像剤4	190℃	180℃	△	△	△	△	○	△	×

【0101】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存

性に優れているトナーを提供することにある。また、機械的や熱的負荷がかかった場合においても、静電荷増担持体等へのフィルミングを抑制し、長期にわたって、かぶりの発生がない良質なトナーが提供され、さらに、定着領域の広い高画質なトナーが提供され、またさらに、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーが提供され、また、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーが提供されるという優れた効果が発揮される。また、長期にわたって画像劣化のない現像剤が提供されるという優れた効果が発揮される。

本発明によれば、効率が良く立ち上がり時間を短縮可能な定着装置を用いた画像形成装置が得られる。また、本発明によれば、アモルファスシリコン系感光体は、表面硬度が高く、半導体レーザ（770～800 nm）などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰返し使用による劣化もほとんど認められないことから、高速複写機やレーザービームプリンタ（LBP）などの電子写真用感光体として用いることができる。また、本発明によれば、前記現像装置によって像担持体上の潜像を現像するときに、直流電圧に交流電圧を重ねた振動バイアス電圧が印加するので、ざらつきのない高精細な画像が得られる。また、本発明によれば、オゾンが低減された帯電装置を採用した画像形成装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

長軸、短軸、厚さの関係を説明する図である。

【図 2】

本発明の画像形成装置における定着装置の概略を示した図である。

【図 3】

本発明の定着装置を示す図である。

【図 4】

本発明のプロセカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示した図である。

【図 5】

本発明の感光体の層構成を説明するための模式的構成図である。

【図 6】

本発明の現像器を示した図である。

【図 7】

接触帯電の帯電特性を示す図である。

【図 8】

(a) はローラ接触帯電装置の一例を、(b) はブラシ接触帯電装置の一例を示す。

【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 金属シリンダー
- 4 オフセット防止層
- 5 加熱ランプ
- 6 金属シリンダー
- 7 オフセット防止層
- 8 加熱ランプ
- T トナー像
- S 支持体 (紙等の転写紙)
- 10 プロセカートリッジ
- 11 感光体
- 12 帯電手段
- 13 現像手段
- 14 クリーニング手段
- 20 現像器
- 21 現像スリーブ
- 22 電源
- 23 現像部
- 24 感光体ドラム
- 500 電子写真用感光体

- 5 0 1 支持体
- 5 0 2 光導電層
- 5 0 3 表面層
- 5 0 4 電荷注入阻止層
- 5 0 5 電荷発生層
- 5 0 6 電荷輸送層

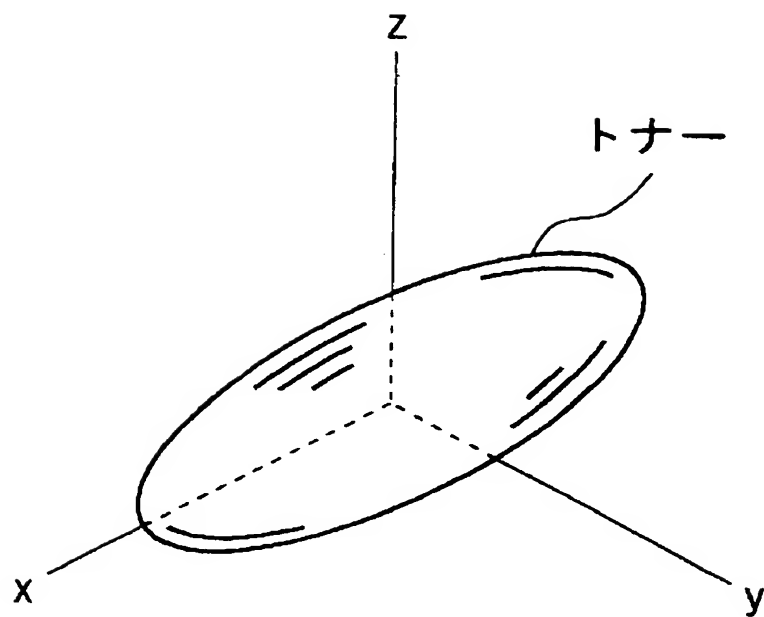


【書類名】

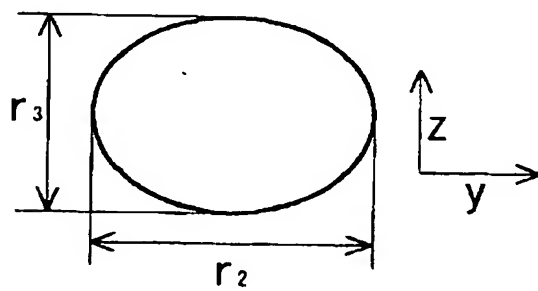
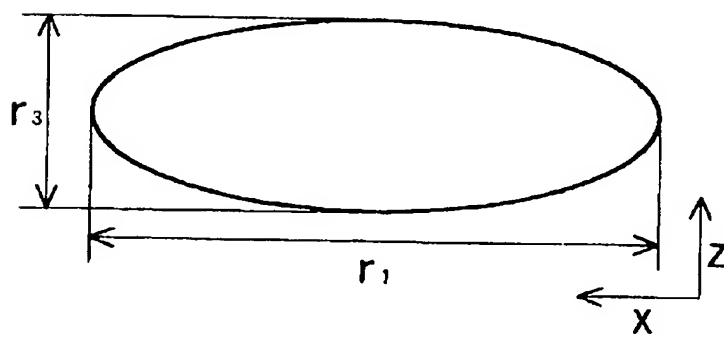
図面

【図 1】

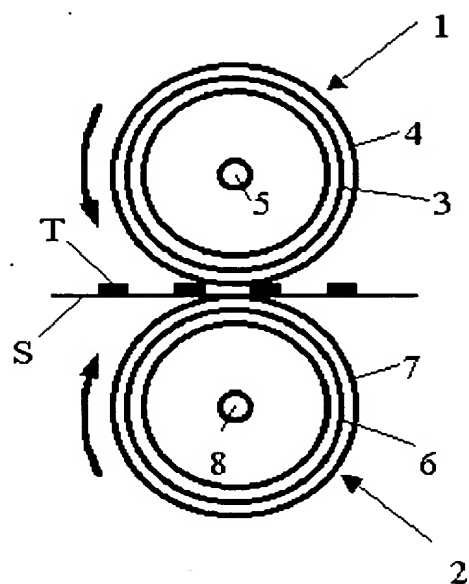
(a)



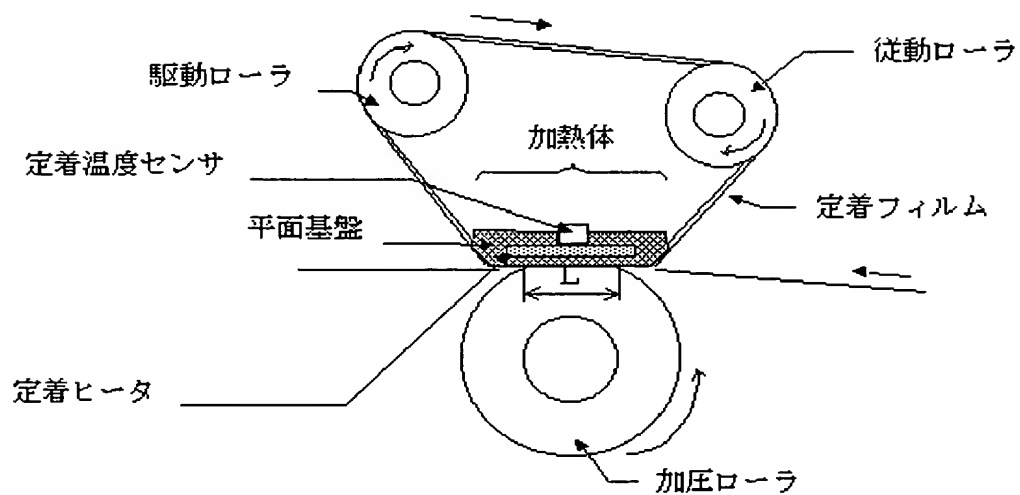
(b)



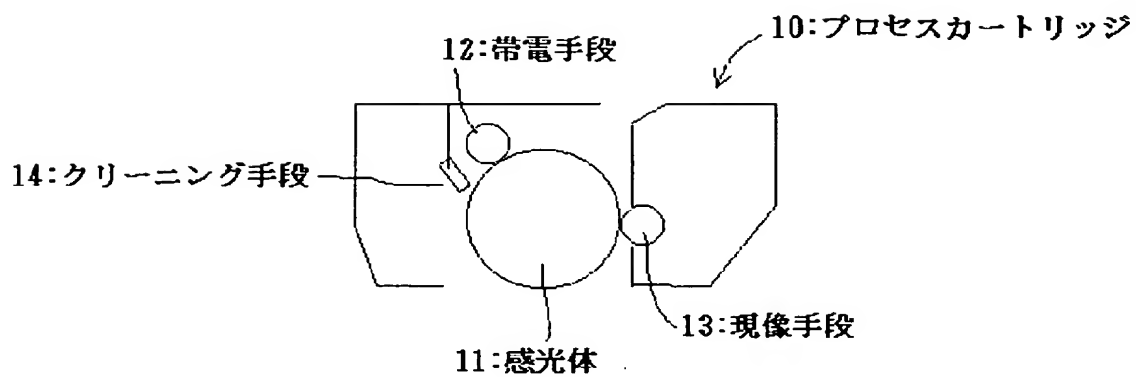
【図 2】



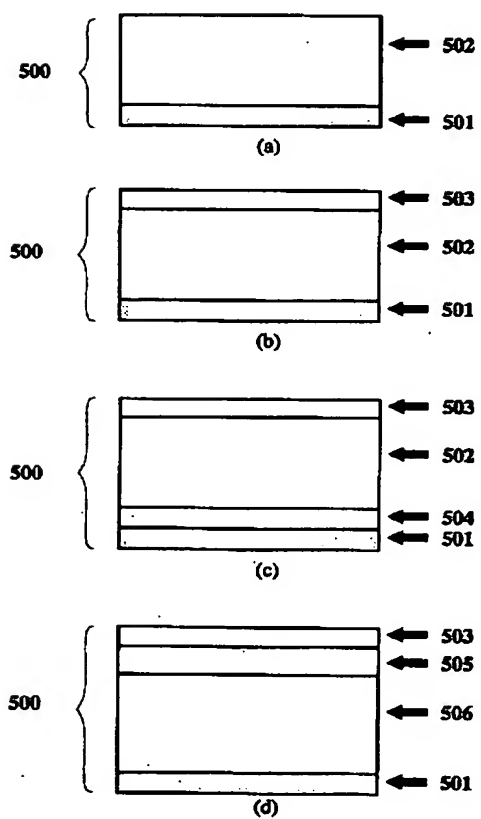
【図 3】



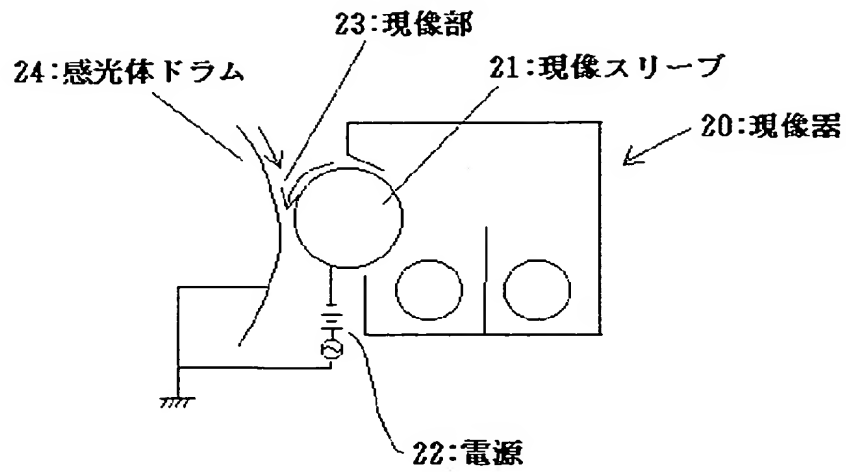
【図 4】



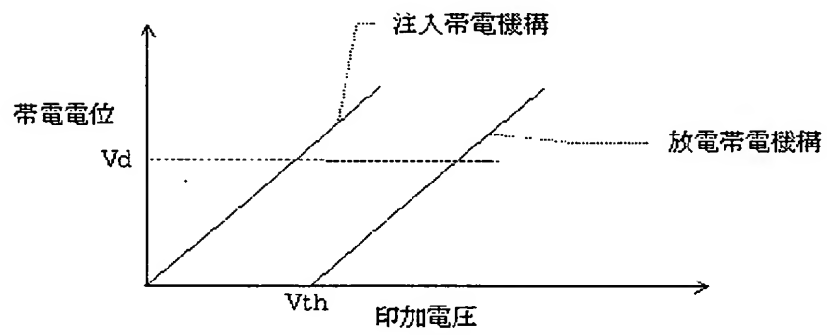
【図 5】



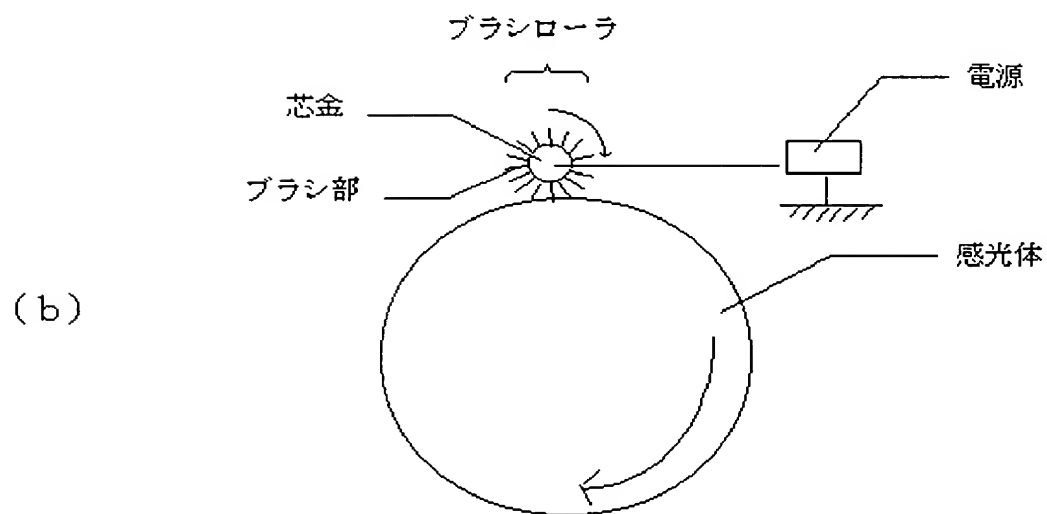
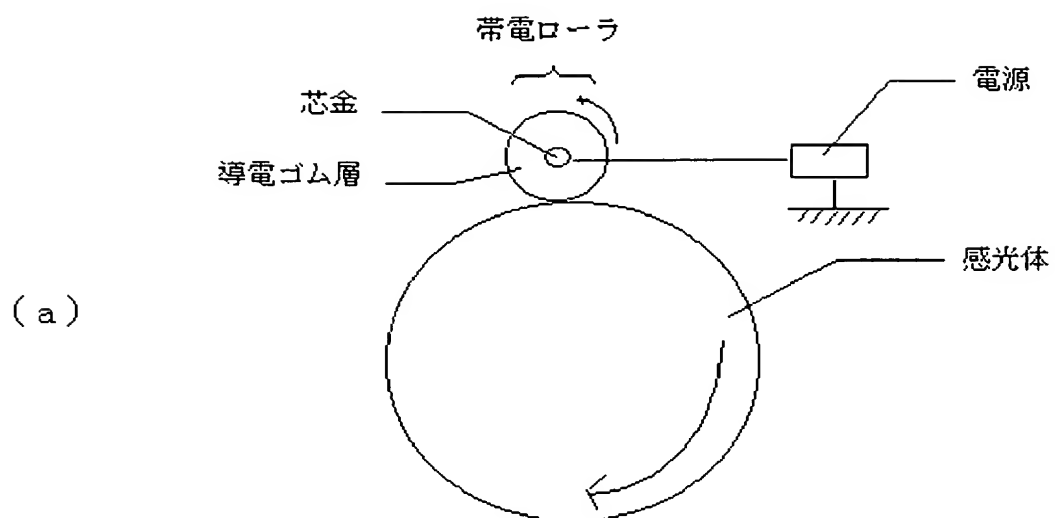
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、高品質なトナー画像を形成し、長期の保存性に優れているトナーを提供することにある。また、機械的や熱的負荷がかかった場合においても、静電荷増担持体等へのフィルミングを抑制し、長期にわたって、かぶりの発生がない良質なトナーを提供すること。さらに、定着領域の広い高画質なトナーを提供すること。またさらに、カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるトナーを提供すること。また、より高解像度で、高精細画像の形成が可能なトナーを提供すること。また、長期にわたって画像劣化のない現像剤を提供すること。また、前記トナーを用いる画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤、ポリオレフィン樹脂（A）の少なくとも一部がビニル系樹脂（B）で変性されたグラフト重合体（C）を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂を反応させた後もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥して得られたものであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 1 2 5 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー